

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 3 日
Date of Application:

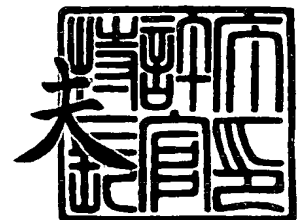
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 0 9 8 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 0 9 8 7]

出 願 人 株 式 会 社 日 本 触 媒
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 4 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0009065

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 69/675

【発明の名称】 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 吉田 裕

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 馬場 英幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 林 利生

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台 1 - 2 5 - 1 2 株式会社日本触媒内

 【氏名】 常木 英昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α - ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の工程を含む α - ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法。

工程 1 : (i) 1 , 2 - ジオール同士又は (i i) 1 , 2 - ジオールとアルコールを酸素の存在下反応させて、 α - ヒドロキシカルボン酸エステルを得る反応工程、

工程 2 : 工程 1 で得られた反応液を圧力 1 3 ~ 8 0 0 0 0 P a 、かつ、塔底温度が 3 0 ~ 2 5 0 ℃ の条件で蒸留して α - ヒドロキシカルボン酸エステルを得る蒸留工程。

【請求項 2】 さらに下記の工程を含む請求項 1 記載の α - ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法。

工程 3 : 工程 1 で得られた反応液に含まれる未反応のアルコールを回収し、水の含有量が 0 ~ 2 0 質量 % のアルコールを工程 1 へリサイクルする工程。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 α - ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法に関する。グリコール酸エステル等の α - ヒドロキシカルボン酸エステルは、例えば、ポリグリコール酸等の各種の合成樹脂の原料として利用され、またボイラー等の洗浄剤、エッチング剤等として、工業的に有用な化合物である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

グリコール酸エステル等の α - ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法としては、これまでに様々な方法が開発されている。ヘテロポリ酸の存在下にホルムアルデヒドと一酸化炭素からポリグリコリドを合成して加アルコール分解する方法（例えば、特許文献 1 参照）、ホルムアルデヒドと一酸化炭素からグリコール酸を合成し、引き続きアルコールによりエステル化を行う方法（例えば、特許文献 2 参照）、触媒の存在下にグリオキサルとアルコールの酸化的エステル化を

行う方法（例えば、特許文献 3 参照）、シュウ酸ジエステルを水素化する方法（例えば、特許文献 4 参照）等が、製造方法として知られている。

【0003】

これらの製法に対し、本願出願人はアルコールの酸化エステル化反応による方法（例えば、未公開特許文献 1 参照）を開発した。この方法は、酸素の存在下において、1, 2-ジオールとアルコールを反応させることにより α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法である。この製造方法によれば、より効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造することが可能となる。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 6-228045 号（特許請求の範囲）

【特許文献 2】

大韓民国公告特許第 9511114 号

【特許文献 3】

特開平 8-104665 号（特許請求の範囲）

【特許文献 4】

特開平 6-135895 号（特許請求の範囲）

【未公開特許文献 1】

特願平 2002-204748 号（特許請求の範囲）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来技術では α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成から精製に至るまでを一貫して効率的に製造するには不十分であり、より効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法が求められていた。

【0006】

本発明は、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルをより効率よく製造できる方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、反応工程と蒸留工程を最適に組み合わせることにより、より効率よく α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち本発明は、(i) 1, 2-ジオール同士又は (ii) 1, 2-ジオールとアルコールを酸素の存在下反応させて、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る反応工程と、反応工程で得られた反応液を圧力 13～80000 Pa、塔底温度が 30～250℃の条件で蒸留して α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る蒸留工程を含む α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法に関する。

【0009】

また本発明は、(i) 1, 2-ジオール同士又は (ii) 1, 2-ジオールとアルコールを酸素の存在下反応させて、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る反応工程、反応工程で得られた反応液を圧力 13～80000 Pa、塔底温度が 30～250℃の条件で蒸留して α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る蒸留工程と反応工程で得られた反応液に含まれる未反応のアルコールを回収して、水の含有量が 0～20 質量%のアルコールを反応工程へリサイクルする工程を含む α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法について詳細に説明する。

【0011】

①原料

本発明における α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成は、原料として (i) 1, 2-ジオール同士又は (ii) 1, 2-ジオールとアルコールを酸素の存在下反応させることにより実施される。1, 2-ジオールは、1位と2位に水酸基を有する限り特に限定されず、例えば、3価以上の多価アルコールであってもよい。上記 1, 2-ジオールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ヘキサンジオ

ール等の炭素数 2 ～ 10 程度の脂肪族 1, 2-ジオール; グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール等の 1 位と 2 位に水酸基を有する炭素数 3 ～ 10 程度の脂肪族多価アルコール等の他、これら 1, 2-ジオールの誘導体等が挙げられる。1, 2-ジオールの誘導体としては、例えば 3-クロロ-1, 2-プロパンジオール等のハロゲンを含む炭素数 2 ～ 10 程度の脂肪族 1, 2-ジオール; 2-フェニル-1, 2-エタンジオール等の芳香環を有する炭素数 2 ～ 10 程度の脂肪族 1, 2-ジオール等が挙げられる。1, 2-ジオールとしては、炭素数 2 ～ 6 程度の脂肪族ジオールを好適に用いることができ、エチレングリコールが最も好適に使用できる。これら 1, 2-ジオールは、1 種又は 2 種以上で用いることができる。

【0012】

原料のアルコールとしては、1, 2-ジオール以外のアルコールであればよく、分子内に水酸基を有していればよくその種類は特に限定されるものではなく、1 価アルコールであってもよく、2 価以上の多価アルコールであってもよい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール等の炭素数 1 ～ 10 程度の脂肪族アルコール; 1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール等の炭素数 2 ～ 10 程度の脂肪族多価アルコール; アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数 3 ～ 10 程度の脂肪族不飽和アルコール; ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これらの中でも 1 級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等の炭素数 1 ～ 4 の脂肪族 1 級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等の 1 価アルコールが特に好ましい。アルコールは 1 種又は 2 種以上で用いることができる。

【0013】

本発明の製造方法では、1, 2-ジオールとアルコールの種類は、目的とするエステルの種類等に応じて、適宜選択すればよい。例えば 1, 2-ジオールとしてエチレングリコール、アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等を用いた場合、それらアルコールのグリコール酸エス

テルを製造することができる。あるいは、1, 2-ジオールだけを用い、かつ、その1, 2-ジオールがエチレングリコールである場合には、グリコール酸2-ヒドロキシエチルを製造することができる。

【0014】

1, 2-ジオールとアルコールを原料とする場合、その反応割合は特に限定されないが、1, 2-ジオールに対するアルコールのモル比は、通常1:1~50程度であり、1:2~20程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造することが可能となる。

【0015】

②触媒

上記反応は、触媒の存在下で実施してもよい。上記反応で触媒を用いる場合の触媒の種類は、特に限定されるものではないが、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒を用いるのが好ましい。

【0016】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示することができ、これらの中でも、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましく、特に金が好ましい。

【0017】

本反応で用いることができる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に貴金属以外にも、周期表（「化学分析便覧改訂5版」丸善（2001年））の第4周期から第6周期の2B族、3B族、4B族、5B族及び6B族並びに第4周期の8族からなる群より選択される少なくとも1種の元素（以下、これらの元素を「第二元素」ということがある。）を含む触媒が挙げられる。第二元素の具体例としては、例えばZn、Cd、Hg等の2B族；Ga、In、Tl等の3B族；Ge、Se、Pb等の4B族；As、Sb、Bi等の5B族；Te、Po等の6B族；Fe、Co、Ni等の8族等を例示することができる。

【0018】

本反応で触媒を用いる場合には、例えば金からなる微粒子及び／又は周期表第

4 から第 6 周期の 2 B 族、3 B 族、4 B 族、5 B 族、6 B 族及び第 4 周期の 8 族の少なくとも 1 種の第二元素と金からなる微粒子が担体状に担持されている触媒を好適に用いることができる。

【0019】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでもよく、2 種以上を含んでもよい。2 種以上の貴金属を含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【0020】

また活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【0021】

活性成分である金属微粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常 10 nm 以下程度、好ましくは 6 nm 以下程度、より好ましくは 5 nm 以下程度、特に好ましくは 1 ～ 5 nm 程度である。

【0022】

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することもできる。また公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ZSM-5、ベータ等）、メソポーラスシリケート（MCM-41 等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【0023】

上記触媒の製造方法は、上記のような担持体 that 得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも 1 種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート塩等のいずれであってもよい。

【0024】

具体的には、例えば金微粒子を担持する場合は、金微粒子を担体上に固定化できる方法であれば特に限定されない。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈澱法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できるが、共沈法、析出沈澱法等を好適に使用でき、特に析出沈澱法が好ましい。析出沈澱法により触媒を製造する場合、例えば金を含む水溶性化合物の水溶液と無機酸化物担体を混合した後、回収された固形分を焼成することによって触媒を得ることができる。

【0025】

③ α -ヒドロキシカルボン酸エステルの反応工程

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであってもよいが、液相反応が好ましい。酸素としては分子状酸素を用いるのが好ましい。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていてもよい。また空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。酸素含有ガスは液中に供給してもよいし、気相部に供給してもよい。

【0026】

反応形態としては連続式、回分式、半回分式のいずれであってもよく、特に限定されるものではない。触媒は固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であってもよい。

【0027】

反応形式について具体例を列挙する。触媒を固定床で使用する場合は、例えば (i) 反応器に触媒を固定しておき、そこに酸素含有ガスを溶解させた原料を連続的に供給し、抜き出した反応液に再度酸素含有ガスを溶解させて反応器へ循環させる外部循環型反応器。(ii) 管型の反応器に触媒を固定し、原料と酸素含有ガスを連続的に供給する管型反応器。酸素含有ガスは分割して、反応器入り口、中間部と複数箇所に供給することで反応効率を向上させることができる。(iii) 塔型の反応器に触媒を充填し、原料と酸素含有ガスを連続的に供給する灌液充填塔式反応器。ガスを連続相にし、液を分散相とすることで反応効率を向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

触媒を懸濁床や流動床で使用する場合は、例えば (iv) 槽型の反応器に原料と触媒を仕込み、酸素含有ガスを連続的に供給しながら反応させる槽型反応器。原料と触媒は初期に一括で仕込む回分式で反応してもよいし、原料の一部を反応途中で連続的にあるいは一時的に供給する半回分式で反応してもよい。また原料と酸素含有ガスを連続的に供給しながら、反応液とガスを連続的に抜き出す連続式で反応させてもよい。連続的に反応させる場合には、反応器は直列に複数個連結して反応させる連続槽型反応器を用いることで反応効率を向上させることができる。(v) 中に仕切りを設けた塔型の反応器を用い、塔の上部から原料と触媒を連続的に供給し、塔の下部から酸素含有ガスを連続的に供給し、両者を向流で接触させて反応する縦型の連続槽型反応器。反応液は、そのまま抜き出してもよいし、再度反応器へ供給してもよい。(vi) 塔型の反応器の下部から原料と酸素含有ガスを連続的に供給する気泡塔型反応器等を例示できる。

【 0 0 2 9 】

触媒を用いる場合の使用量は、原料である 1, 2 - ジオールやアルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すればよいが、通常 1, 2 - ジオール 1 モルに対して 1 ~ 1 0 0 g 程度、好ましくは 2 ~ 6 0 g 程度である。

【 0 0 3 0 】

反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として 0. 5 ~ 2 0 時間程度、好ましくは 1 ~ 1 0 時間程度とすればよい。

【 0 0 3 1 】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料である 1, 2 - ジオールやアルコールの種類、触媒の種類等によって適宜決定すればよい。反応温度は通常 0 ~ 2 0 0 ℃程度、好ましくは 5 0 ~ 1 8 0 ℃程度とすればよい。この範囲内の温度に設定することにより、一層効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであってもよいが、通常は 0. 0 5 ~ 1 0 MP a（ゲージ圧）程度、特に 0. 1 ~ 5 MP a 程度の範囲が好適である。

【 0 0 3 2 】

また、例えば原料として 1, 2 ジオールであるエチレングリコールのみを用いた場合、グリコール酸 2-ヒドロキシエチルが生成する。この反応液にアルコールを添加し、グリコール酸 2-ヒドロキシエチルとアルコールのエステル交換を行うことで、該アルコールのグリコール酸エステルを製造することができる。この方法によれば、アルコール由来の副生成物を削減できる、反応器を小さくできる等の利点がある。勿論エチレングリコール以外の 1, 2-ジオールを用いても、同様の反応を実施することができる。

【0033】

またエステル交換の際には、触媒を用いてもよい。触媒としては、酸；塩基；チタン、鉛、スズ等の金属化合物等が挙げられるが、中でも酸が好ましい。酸触媒としては、例えば具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸等の均一系触媒；酸性イオン交換樹脂、ゼオライト、粘土等の不均一系触媒が挙げられ、中でも分離のしやすさから、不均一系触媒が好ましい。

【0034】

エステル交換の反応条件は、アルコール／グリコール酸 2-ヒドロキシエチルのモル比が 1 以上が好ましく、2 以上がより好ましい。反応温度は、30～200℃の範囲が好ましい。

【0035】

④ α -ヒドロキシカルボン酸エステルの蒸留工程

上記反応で得られた反応液中には、目的生成物である α -ヒドロキシカルボン酸エステルの他にも、未反応の 1, 2-ジオールやアルコール、副生する水等が含まれるため、上記反応液から蒸留によって α -ヒドロキシカルボン酸エステルを精製することができる。

【0036】

上記反応液をそのまま蒸留してもよいし、他の工程を行ってから蒸留を行ってもよい。他の工程とは、例えば触媒等の固形物を分離する分離工程、軽沸点成分を除去する蒸発工程、反応液中の副生成物を有効成分に変換するための反応工程や蒸留を安定に行うために反応液の組成を調整する蒸留前処理工程等が挙げられ

る。

【0037】

反応液に、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルよりも軽沸点成分（水、アルコール等）と高沸点成分（エチレングリコール等）が含まれる場合、蒸留で精製を行う際には蒸留塔の数は、特に限定されない。2本の蒸留塔を用いて、1塔目で軽沸点成分を除去した後、2塔目で α -ヒドロキシカルボン酸エステルを留出させてもよいし、1塔目で高沸点成分を除去した後、2塔目で軽沸点成分を留去し、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを塔底から抜き出してもよい。また1本の蒸留塔を用いて、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを塔の中段からサイドカットにより抜き出してもよい。

【0038】

また反応液中の軽沸点成分の割合が多いときは、蒸留前にフラッシュや蒸発等の操作を行って、軽沸点成分の量を低減してから蒸留してもよい。

【0039】

蒸留方法は、単蒸留や多段式の蒸留塔を用いた精留が可能であるが、精留を行うことが好ましい。また蒸留方式はバッチ式、連続式いずれも好適に実施できる。

【0040】

多段式の蒸留塔を用いる場合、その蒸留塔の段数は特に限定されるものではないが、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が2段以上であることが好ましい。このような蒸留塔としては、例えば、ラシヒリング、ポールリング、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーズーパーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が使用できる。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も用いることができる。さらに、複数の多段式蒸留塔を組み合わせ用いてもよい。尚、上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

【0041】

また、蒸留塔内での副反応を抑制するために、反応液の蒸留塔内での熱履歴をできるだけ少なくすることが好ましい。液を加熱するための装置としては、液膜式リボイラのような熱履歴を小さくできる装置が好ましい。

【0042】

α -ヒドロキシカルボン酸エステルは、分子内に水酸基とエステル基を有しており、反応性の高い化合物であり、反応や蒸留の際に加熱されることによって、容易に副反応を起こす。例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル分子同士がエステル交換反応を行い、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル分子が複数個エステル結合でつながったオリゴマーを形成する場合がある。また α -ヒドロキシカルボン酸エステルのエステル基-C(=O)OR(但し、Rは有機残基)に対応するアルコールR-OH以外のアルコールが共存する場合、該アルコールとエステル交換反応を起こし、異なるエステル基を有する α -ヒドロキシカルボン酸エステルを生成する場合もある。さらに、水が共存する際には、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルが加水分解して α -ヒドロキシカルボン酸が生成する。これらの副反応により、いずれの場合も所望の α -ヒドロキシカルボン酸エステルが減少することになる。さらに水の存在下で加水分解により生成する α -ヒドロキシカルボン酸はカルボン酸であるため、上記副反応の酸触媒として作用し、上記副反応がさらに促進されることになる。特に本発明の反応工程において、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル1モルに対して、2モルの水が副生するため、反応液を蒸留する際、加水分解が非常に起きやすく、従って上記のような副反応が非常に起こりやすい。

【0043】

また、上記副反応は、いずれも α -ヒドロキシカルボン酸エステルのエステル基-C(=O)OR(但し、Rは有機残基)に対応するアルコールR-OHが遊離する反応であり。従って該アルコールが α -ヒドロキシカルボン酸エステルよりも軽沸点成分である場合、蒸留工程において該アルコールが優先的に留去されると、その結果副反応の平衡がずれ、さらに副反応が進行する。

【0044】

本発明では、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを蒸留する際の蒸留塔におけ

る操作圧力、塔底温度が純度、収率良く、着色の少ない製品を得るために重要である。蒸留塔内での副反応を抑制するために、圧力 13～80000 Pa の範囲で蒸留することで、副反応を抑制することができる。また塔底温度は、30～250℃で蒸留することで副反応を抑制することができる。

【0045】

また、蒸留塔の塔頂における還流比は限定的ではないが、好ましくは 0.1～100、より好ましくは 0.3～50 とすればよい。その他の操作条件は、公知の蒸留条件に従えばよい。

【0046】

⑤未反応原料のリサイクル

α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成において、原料の転化率が 100% に未達の際には、未反応の原料を回収して反応工程にリサイクルしてもよい。未反応原料のアルコールは、グリコール酸エステルの蒸留の際、軽沸点成分として水等の副生成物と共に留去される。そのアルコールを反応工程の原料としてリサイクルすることで、効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる。

【0047】

その際、回収してリサイクルするアルコールは、水の含有量が 0～20 質量% の範囲に制御すること好ましい。アルコール中の水の含有量は、蒸留等によって制御することができる。水の含有量が 20 質量% を超えたアルコールを反応の用いると、反応中に生成した α -ヒドロキシカルボン酸エステルが加水分解し、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの収率が低下する恐れがある。

【0048】

一般的には、リサイクルされたアルコールに新しいアルコールを添加して反応原料とするが、その際にリサイクルされたアルコールと新しいアルコールを混合した原料アルコール中の水の量が、アルコールに対して 20 質量% 以下になるように、リサイクルされるアルコール中の水の量を調整することが好ましい。より好ましくは 15 質量% 以下である。水の量が 20 質量% を超えた場合、反応中に生成した α -ヒドロキシカルボン酸エステルが加水分解し、 α -ヒドロキシカル

ボン酸エステルの収率が低下する恐れがある。

【0049】

【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0050】

参考例 (Au/TiO₂-SiO₂触媒の調製)

共沈法により調製されたTiO₂-SiO₂ (モル比TiO₂/SiO₂=5/95、焼成温度600℃、50～250メッシュ) を担体として用いた。

【0051】

濃度20mmol/lのテトラクロロ金酸40Lを65～75℃の範囲で0.5N水酸化ナトリウム溶液を用いてpH7に調節した。この水溶液に上記TiO₂-SiO₂担体1kgを攪拌下に投入し、温度65～70℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄み液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水20Lを加えて室温で5分間攪拌した後、上澄み液を除去するという洗浄工程を3回繰り返した。最後に濾過により得られた金固定化物を、110℃で8時間乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成することにより、TiO₂-SiO₂担体上に金が担持された触媒 (Au/TiO₂-SiO₂) を得た。

【0052】

この触媒における金の担体に対する担持量は5.4質量%であった。また、金粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6nm以下の粒径で高分散しており、2～3nm付近に極大を持つ狭い粒子径分布を持ち、平均粒子径は6nm以下であった。

【0053】

実施例1 α-ヒドロキシカルボン酸エステルの製造 (グリコール酸メチルの製造)

参考例で得られたAu/TiO₂-SiO₂触媒を用いて、グリコール酸メチルの合成を行った。回転式攪拌機及びコンデンサを備えた100Lの反応器に、エチレングリコール9.6kg、メタノール50.0kg及び参考例の触媒4.3kgを仕込

み、窒素で0.7 MPaまで加圧した。その後内温を120℃まで昇温し、圧力が1 MPaになるように調整した。圧力を1 MPaに保ったまま、空気を2.5 Nm³/h rの流量で液中に吹き込み、120℃で8時間反応を行った。

【0054】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー、液クロマトグラフィー及びカルフィッシャー水分計で分析した。反応液中にはグリコール酸メチル7.5 kg、エチレングリコール3.5 kg、メタノール43.2 kg、水4.9 kg、グリコール酸0.7 kg含まれており、エチレングリコールの転化率は63.5モル%、エチレングリコール基準のグリコール酸メチルの収率は53.8モル%であった。

【0055】

上記反応液を回転式薄膜蒸発器にかけ、軽沸点成分の除去を行った。ジャケット温度140℃、圧力533 hPaで軽沸点成分を除去した。得られた軽沸カット液の組成は、グリコール酸メチル47.0質量%、メタノール26.0質量%、水17.0質量%、エチレングリコール7.0質量%、グリコール酸2.6質量%であった。

【0056】

得られた軽沸カット液3050 gを、住友/スルザーラボパッキングを高さ90 cmに充填した蒸留塔を備えた、3 Lのガラス製フラスコに仕込み、バッチ蒸留を行った。まず還流比0.5、塔頂圧力133 hPaにて軽沸成分であるメタノールと水を除去した。その後、還流比1、塔頂圧力13 hPaにてグリコール酸メチルを含む留分を抜き出した。その時の塔頂温度は46～47℃であった。得られたグリコール酸メチルを含む留分を分析したところ、グリコール酸メチル98.9質量%、メタノール0.10質量%、水0.31質量%が含まれていた。

【0057】

実施例2

実施例1の回転式薄膜蒸発器で留出した軽沸点成分と、グリコール酸メチルを蒸留したときの初留を合わせたものを塔底に仕込み、15段のオルダーショウ式蒸留塔でバッチ蒸留を行った。還流比1で運転を行い、塔頂からメタノール97質

量%、水3質量%の留分を得た。

【0058】

回転式攪拌機及びコンデンサを備えた500mLのオートクレーブに、エチレングリコール24.1g、上記蒸留で得られた留分127.8g及び参考例の触媒18.0gを仕込み、窒素で0.7MPaまで加圧した。その後内温を120℃まで昇温し、圧力が1MPaになるように調整した。圧力を1MPaに保ったまま、酸素8容量%、窒素92容量%ならなる混合ガスを毎分1ノルマルLの流量で液中に吹き込み、120℃で4時間反応を行った。

【0059】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。反応液中にはグリコール酸メチル19.9g、エチレングリコール3.9g、メタノール114.2gが含まれており、エチレングリコールの転化率は83.7モル%、エチレングリコール基準のグリコール酸メチルの収率は56.9モル%であった。

【0060】

【発明の効果】

本発明の α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法によって、反応性が高く副反応を起こしやすい α -ヒドロキシカルボン酸エステルを収率よく、効率的に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 効率的な α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法を提供する

。

【解決手段】 以下の工程を含む α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造法。

工程 1：(i) 1, 2-ジオール同士又は (ii) 1, 2-ジオールとアルコールを酸素の存在下反応させて、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る反応工程、工程 2：工程 1 で得られた反応液を減圧下で蒸留して α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る蒸留工程。

【選択図】 なし

特願 2002-350987

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒